

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10006637 A**

(43) Date of publication of application: **13 . 01 . 98**

(51) Int. Cl

**B41M 5/00**

(21) Application number: **08162835**

(22) Date of filing: **24 . 06 . 96**

(71) Applicant: **SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD**

(72) Inventor:  
**OSADA MANABU  
TAKEMORI SHINICHI  
OZAWA HITOSHI  
IMAI TAKAHIRO  
MATSUDA MASAYA**

(54) **RESIN COMPOSITION FOR INK-JET RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make good properties including workability, a high ink absorption capacity, a clear image, wet-heat resistance, and water resistance be obtained by using crosslinked polyalkylene oxide, specified polyamide, and specified cationic polymer together.

**SOLUTION:** A product contains 13-95wt.% of crosslinked

polyalkylene oxide, 3-80wt.% of polyamide, and 1-50wt.% of a cationic polymer. To 100 pts.wt. of polyalkylene oxide, 0.5-80 pts.wt, preferably 1-50 pts.wt. Polyamide of 0-50% crystallinity and of 70-230°C melting point or Tg (glass transition temperature) is used preferably. The cationic polymer has cationic groups such as amino groups or modified amino groups and quaternary ammonium groups in its main chain or its side chain.

**COPYRIGHT: (C)1998,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-6637

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 4 1 M 5/00

識別記号

庁内整理番号

F I

B 4 1 M 5/00

技術表示箇所

B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-162835

(22) 出願日

平成 8 年 (1996) 6 月 24 日

(71) 出願人 000195661

住友精化株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1

(72) 発明者 長田 学

兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精  
化株式会社第 2 研究所内

(72) 発明者 竹森 信一

兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精  
化株式会社第 2 研究所内

(72) 発明者 小澤 仁

兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精  
化株式会社第 2 研究所内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 加工性に優れ、インクの定着速度が速く、耐湿熱性、耐水性に優れた水性インク用のインクジェット記録に適した記録材を提供する。

【解決手段】 架橋ポリアルキレンオキシド樹脂 13～15重量%、ポリアアミド樹脂 3～80重量%およびカチオン性重合体 1～50重量%を含んでなるインクジェット記録材用樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋ポリアルキレンオキシド樹脂13～95重量%と、ポリアミド樹脂3～80重量%と、カチオン性重合体1～50重量%とを含むことを特徴とするインクジェット記録材用樹脂組成物。

【請求項2】 架橋ポリアルキレンオキシド樹脂が、ポリアルキレンオキシドと、ジオールとをイソシアネート化合物で架橋させた樹脂であり、その170℃、50kg/cm<sup>2</sup>加重下での熔融粘度が2000～20万ポイズであって、吸水能（g純水/g樹脂）が10～45g/gである請求項1記載のインクジェット記録材用樹脂組成物。

【請求項3】 ポリアルキレンオキシドが、重量平均分子量500～50万のポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体およびこれらの混合物からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のインクジェット記録材用樹脂組成物。

【請求項4】 ポリアミド樹脂が、6ナイロン、66ナイロン、8ナイロン、11ナイロン、12ナイロン、6/12共重合ナイロン、6/66/12共重合ナイロン、非晶性ナイロン、透明性ナイロンおよびポリエーテル・ポリアミド共重合体からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のインクジェット記録材用樹脂組成物。

【請求項5】 カチオン性重合体が、アクリルアミド系共重合体である請求項1記載のインクジェット記録材用樹脂組成物。

【請求項6】 カチオン性重合体が、マレイミド系共重合体である請求項1記載のインクジェット記録材用樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水溶性インクを用いたインクジェット記録に用いられる記録材用樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、インクの吸収能力に優れ、記録画像が鮮明で、かつ耐湿熱性、耐水性に優れたインクジェット記録材用樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット方式プリンター記録形態は、高速、低騒音、印刷コストが安い、機構が簡単で小型軽量、マルチカラー化が容易、画像の大型化が容易、現像定着が不要、記録パターンへの融通性が大きい等、多くの特徴を持ち、文字だけではなく画像の処理をも含んだハードコピーを得る方法として広く普及している。一方、OHPシートやPOPシートの利用が広がる中で、プリンターとしてOHPシートやPOPシートにも印刷可能なものが必要になってきている。また、インクジェット方式プリンターが広く普及するに従って、多くの種類のプリンター用インクが上市されており、マルチカラー化もインクの種類の増加に伴って拍車をかける結果となって

いる。これらのOHPシートやPOPシートに要求される品質としては、

(1) 各種インクのシートへの定着が速やかで、かつ良好であり、印刷後インクの液だれなどが起こらないこと；

(2) インク濃度が高く、発色性に優れていること；

(3) インク液滴がシート上で必要以上に拡散せず、ドットの径が必要以上に大きくならないこと；

(4) インク画像の耐湿熱性、耐水性に優れていること等が挙げられ、これらの要求を満たすため、各種の水溶性インクが開発され、また、これらのインクに適した記録用シートが提案されている。

【0003】しかしながら、これらすべての項目を満足する記録材はなく、特に水性インクを使用した場合記録画像の耐水性に欠け、水がかかったり、また、高温下で保存するだけでもにじみが生じる欠点がある。例えば、特開昭60-171143号公報および特開昭59-207277号公報には、水溶性インクを対象として、基材上にイオン性親水基を有する水溶性高分子または水可溶性物質と多価アルコール可溶性物質を含有させてなるインク吸収層を設けた記録材が開示されているが、耐水性については十分なものではない。特開昭56-58869号公報には、耐水性の改善方法として、水溶性高分子を塗布した記録シートにインクジェット記録後、該水溶性高分子を不溶化する方法等が開示されている。一方、架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を一成分として含む優れたインクジェット記録材用樹脂組成物や記録シートが見出されている（特願平7-151459号、特願平7-342624号、特開平8-67064号公報）。しかしながら、インクの多様化と相まって、さらにインクの吸収速度が速く、耐湿熱性、耐水性の高いものの開発が望まれている。さらに、水性インクジェット用の記録材料の製造方法については、現在、プラスチックシートにインク定着層をコーティングする方法が採用されているが、溶媒を使用しないドライフィルムを得るため熱可塑性樹脂をベースにした加工性が良好なものも望まれている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のようなインクジェット記録材における諸課題を解決するためになされたもので、加工性に優れた、特にインクの定着速度が速く、耐湿熱性、耐水性に優れた水性インクを用いたインクジェット記録に最適な記録材用樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、架橋ポリアルキレンオキシド樹脂と特定のポリアミド樹脂および特定のカチオン性重合体とを併用使用することにより、加工性が良好でインクの吸収能力に優れ画像が鮮明でかつ耐湿熱

性、耐水性に優れた水性インクジェット記録に最適な記録材用樹脂組成物を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、架橋ポリアルキレンオキシド樹脂13～95重量%と、ポリアミド樹脂3～80重量%と、カチオン性重合体1～50重量%とを含むことを特徴とするインクジェット記録材用樹脂組成物を提供するものである。

【0007】本発明においては、架橋ポリアルキレンオキシド樹脂が有するインクの吸収性能および記録画像の鮮明性に優れた特性と、ポリアミド樹脂が有する耐湿熱性、耐水性に優れた特性が発揮される。これに加え、例えば、スルホン酸イオンを有するカチオン性重合体を使用すると、そのスルホン酸イオンとインク中のスルホン酸イオンが容易に交換反応することによるインクとの親和性、定着性に優れた特性が発揮され、お互いの長所を失うことなく相乗効果が得られるものと考えられる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる架橋ポリアルキレンオキシド樹脂としては、ポリアルキレンオキシドと、ジオールとを、イソシアネート化合物で反応させて得られる、170℃、50kg/cm<sup>2</sup>加重下での熔融粘度が2000～20万ポイズであり、吸水能(g純水/g樹脂)が10～45g/gの樹脂が好適に用いられる。熔融粘度が2000ポイズ未満の場合および吸水能が45g/gを超える場合には、記録画像の耐湿熱性、耐水性が低下するので好ましくない。また、熔融粘度が20万ポイズを超える場合および吸水能が10g/g未満の場合には、ポリアミド樹脂やカチオン性重合体との相溶性が悪くなり、フィルム加工時のフィルム表面状態が悪化する等の問題が生じるので好ましくない。架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の添加割合は、本発明の樹脂組成物の全重量に対して、通常、13～95重量%、好ましくは20～90重量%である。13重量%より少ないと、初期印刷性が悪くなり、95重量%を超えると耐湿熱性、耐水性が低下するので好ましくない。

【0009】該架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を構成するポリアルキレンオキシドとしては、重量平均分子量が500～50万のものが好適に用いられ、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体、ポリブチレンオキシドおよびこれらの混合物等を挙げることができる。特に、重量平均分子量2000～10万のポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体、またはこれらの混合物が好適に用いられる。重量平均分子量が500未満の場合、得られる架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の熔融粘度が低すぎ、また、重量平均分子量が50万を超えると熔融粘度が極端に高くなり、いずれの場合も他の樹脂との相溶性に問題が生じるので好ましくない。

【0010】該ポリアルキレンオキシドと共に架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を構成するジオールとしては、同一分子内に水酸基(—OH)を2個有する有機化合物、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール、グリセリルモノアセテート、グリセリルモノブチレート、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、ビスフェノールA等を挙げることができる。好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール等が用いられる。

【0011】上記のポリアルキレンオキシドとジオールとの架橋するのに用いるイソシアネート化合物としては、同一分子内にイソシアネート基を2個有する有機化合物、例えば、キシリレンジイソシアネート(XDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,8-ジメチルベンゾール-2,4-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)、TDIの3量体、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリメチロールプロパンなどのポリオールにその活性水素の数に対応するモル数のジイソシアネートを反応させて得られるウレタンイソシアネート化合物、ポリイソシアネートアダクト等を挙げることができる。好ましくは、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)等が用いられる。

【0012】上記のポリアルキレンオキシド、ジオールおよびイソシアネート化合物の使用割合は、ポリアルキレンオキシドの末端水酸基とジオールの有する水酸基の数の和とイソシアネート化合物の有するイソシアネート基の数の比(R値)(—NCO基/—OH基)が0.5～2.0となる範囲、好ましくは、0.8～1.7となる範囲で選択される。R値が0.5未満の時は、架橋密度が低くなり十分な溶媒吸収性を有する架橋ポリアルキレンオキシド樹脂が得られず、一方、R値が2.0を超えると架橋密度が高くなると共に、熔融粘度が高くなり成形の際の加工性が悪くなるため好ましくない。ポリアルキレンオキシドのモル数は、その重量を重量平均分子量で割ることにより求めることができる。ジオールの添加は、ポリアルキレンオキシドとイソシアネート化合物との架橋反応時に行う。ジオールを添加することにより、得られる架橋ポリアルキレンオキシドの熔融粘度の低下を図ることができ、加工性が向上する。

【0013】上記イソシアネート化合物の使用量は、イソシアネート化合物の種類および反応条件によっても異

なるが、一般に、ポリアルキレンオキシド100重量部に対して、0.5～80重量部、好ましくは、1～50重量部の範囲である。0.5重量部より少ない量では、得られる架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の架橋密度が低くなって十分なフィルム強度が得られず、一方、80重量部を超えて用いた場合、得られる架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の架橋密度が高くなりすぎてフィルムに成形する際の加工温度が高くなり、成形が困難になるため好ましくない。ポリアルキレンオキシドとジオールとをイソシアネート化合物と反応させる方法としては、適当な溶媒を用いた溶液状で反応させる方法が一般的である。分散状で反応させる方法や、粉末状または固体状で両者を均一に混合した後に所定の温度に加熱して反応させることもできるが、工業的実施の見地から各原料を熔融状態で連続的に供給し多軸押出機中で混合、反応させる方法が好ましい。上記反応の反応温度は、通常50～210℃である。なお、この反応系にトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、スタナスオクトエート、トリエチレンジアミン等を少量添加することにより、反応を促進させることができる。

【0014】本発明で用いられるポリアミド樹脂としては、結晶化度が0～50%で、融点もしくはT<sub>g</sub>（ガラス転移温度）が70～230℃の樹脂が好ましく用いられる。具体的には、6ナイロン、66ナイロン、8ナイロン、11ナイロン、12ナイロン、6/12共重合ナイロン、6/66/12共重合ナイロン、非晶性ナイロン、透明性ナイロン樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルと上記ポリアミドの共重合体であるポリエーテル・ポリアミド共重合体等が挙げられる。結晶化度が50%を超え、融点またはT<sub>g</sub>が230℃を超えると架橋ポリアルキレンオキシドとの相溶性が悪くなったり、加工温度が高くなるために架橋ポリアルキレンオキシドの分解等が生じる可能性があるため好ましくない。ポリアミド樹脂の添加割合は、通常3～80重量%、好ましくは5～70重量%である。添加割合が3重量%未満の場合には耐湿熱性、耐水性の向上効果が少なく、一方、80重量%を超える場合にはインクの吸収性能が低下し鮮明な画像が得られないので好ましくない。

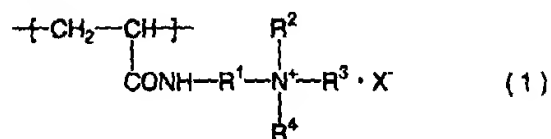
【0015】本発明で用いられるカチオン性重合体としては、ポリマーの主鎖または側鎖にアミノ基、もしくはその変性物、第4級アンモニウム塩基などのカチオン基を含有するものであればよく、例えば、下記の一般式

(1)で示されるアクリルアミド構造単位を有するアクリルアミド系共重合体、下記の一般式(2)で示されるカチオン化マレイミド構造単位を有するマレイミド系共重合体、下記の一般式(3)で示される側鎖にカチオン化マレイミドを含むオレフィン構造単位を有するマレイミド系共重合体などを挙げることができる。中でも一般

式(3)で示される側鎖にカチオン化マレイミドを含むオレフィン構造単位を有するマレイミド系共重合体が好ましい。

【0016】

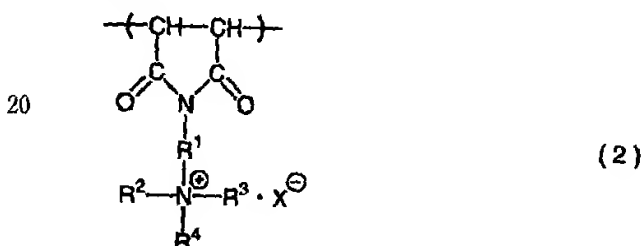
【化1】



【0017】(式中、R<sup>1</sup>は炭素数2～8のアルキレン基、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、R<sup>4</sup>は炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～12のアリールアルキル基または炭素数6～12の脂環アルキル基、Xはハロゲン原子、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>を示す。)

【0018】

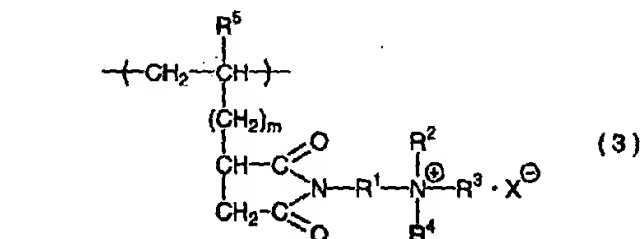
【化2】



【0019】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は上記と同じ、R<sup>4</sup>は炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～12のアリールアルキル基、アルキル基で置換されていてもよい炭素数2～4のエポキシ基または炭素数6～12の脂環アルキル基、Xは前記と同じである。)

【0020】

【化3】



【0021】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Xは上記と同じ、R<sup>5</sup>は水素原子またはメチル基を示す。mは0または1を示す。)

上記一般式(1)、(2)および(3)で示される重合体は、公知であり、例えば、特開平5-320526号公報、特開平5-194660号公報、特開平5-194661号公報などに示される方法で製造される。本発明に使用されるカチオン性重合体の具体例としては、一般式(3)で示される側鎖にカチオン化マレイミドを含むオレフィン構造単位を有するマレイミド系共重合体として、例えば、第一工業製薬(株)製のレオレックスなどが挙げられる。カチオン性重合体の添加割合は、1～50重量%、好ましくは1～40重量%である。添加割



7

合が1重量%未満の場合には耐湿熱性、耐水性の向上効果が少なく、一方、50重量%を超えて用いてもそれに見合う効果が得られず、かえって加工性が低下するため好ましくない。

【0022】本発明の記録材用樹脂組成物は、架橋ポリアルキレンオキシド樹脂とポリアミド樹脂およびカチオン性重合体とを押出機、ニーダー、ロール等、一般的に用いられる加工機械で混練して得られるが、上記架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の製造中に、予めカチオン性重合体を加えておいてもよい。得られた樹脂組成物は、インフレーション成形、Tダイ押しによりシート状に成形することができる。また、該組成物とPP、LDPE等の熱可塑性樹脂をインフレーション成形、Tダイ押しによる共押しにより、熱可塑性樹脂を支持層としてシート状に成形することもできる。この際、支持層とインク定着層との接着性を高めるなどの目的で、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、エチレンアクリレート、エチレンメタクリレート、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル-マレイン酸三元共重合体、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性樹脂を単独あるいは2種以上適宜混合して該組成物に添加してもよい。また、さらに目的により、例えば、超微粉シリカ、タルク、ゼオライト、アルミナ、酸化チタン等の熱安定剤、酸化防止剤、顔料、充填剤を少量添加できる。

#### 【0023】

【実施例】以下、本発明を製造例、実施例および比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、下記の製造例で得た架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の試験および実施例で得た記録材用樹脂組成物を用いた記録シートの印字性能の評価については以下の方法で行った。

【0024】1. 架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の試験項目およびその方法

(1) 吸水能 [g (純水) / g (樹脂)] : 純水200ml中に、架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を1g添加し、24時間攪拌後、200メッシュの金網にて濾過し、濾過後のゲルの重量を吸水能とした。

(2) 熔融粘度 [ポイズ] : 170℃、50kg/cm<sup>2</sup>加重の条件下にて、ダイ1mmφ×1mmLオリフィス (島津製作所製フローテスター CFT-500C) で測定した。

【0025】2. 記録シートの印字性能の評価項目およびその方法

(1) 乾燥速度: エプソン社製プリンターMJ-800Cで評価パターン (5mmφ×12個、黒、マゼンタ、シアン、イエロー) を印字後、10秒間隔で印刷面にプッ

(5)

特開平10-6637

8

シュブルゲージにて6kgfの加圧下で濾紙をあて、インクが滲まなくなる時間を測定した。(2) 印刷性: エプソン社製プリンターMJ-800Cで評価パターン (上記

に同じ) を印字後、マイクロスコープVH-5900 (KEYENCE社製) で各色の1ドットを200倍に拡大したその直径 (μm) ならびに円形度係数をイメージアナライザーV10 (東洋紡製) にて測定した。この場合、直径が100μm以下であれば目視で画像に変化なく、100~200μmであれば目視でやや画像が滲み、200μm以上になると目視でもはっきりと画像が滲んでいるのが判別できる。

【0026】(3) 耐湿熱性: エプソン社製プリンターMJ-800Cで評価パターン (上記に同じ) を印字後、温度40℃、湿度90%の恒温恒湿器に入れ、1時間後、および24時間後に取り出してドットの直径 (μm) ならびに円形度係数を上記と同様にして測定した。上記と同様に、直径が100μm以下であれば目視で画像に変化はなく、100~200μmであれば目視でやや画像が滲み、200μm以上になると目視でもはっきりと画像が滲んでいるのが判別できる。

(4) 耐水性: エプソン社製プリンターMJ-800Cで評価パターン (上記に同じ) を印字後、5分間水に浸漬して色落ち状態を判定した。耐水性の評価基準は以下の通りである;

○: 色落ちなし

△: 若干色落ちあり

×: 色落ち大

#### 【0027】製造例1

十分に脱水した重量平均分子量2万のポリエチレンオキシド100重量部、重量平均分子量1000のポリプロピレンオキシド13.2重量部、1,4-ブタンジオール1.97重量部およびトリエチレンジアミン0.2重量部を、110℃に保温された攪拌機の付いた貯蔵タンクAに入れ、窒素ガス雰囲気下で均一な混合物とした。これとは別に、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを50℃に保温された攪拌機の付いた貯蔵タンクBに入れ、窒素ガス雰囲気下で貯蔵した。貯蔵タンクAの混合物と貯蔵タンクBの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを定量ポンプで各々154.6g/分と12.1g/分の速度で110~140℃に設定した2軸押出機に連続的に供給し、押出機中で混合、反応を行い押出機出口からストランドを出し、ペレタイザーによりペレット化して架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を得た。このようにして得た架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の吸水能は20g/gであり、熔融粘度 (170℃×50kg/cm<sup>2</sup>) は2万ポイズであった。

#### 【0028】製造例2

十分に脱水した重量平均分子量2万のポリエチレンオキシド100重量部、重量平均分子量3000のエチレン

50

オキシド/プロピレンオキシド(80/20)共重合体100重量部、1,4-ブタンジオール4,14重量部、トリエチレンジアミン0,1重量部を70℃に保温された攪拌機の付いた貯蔵タンクAに入れ、窒素ガス雰囲気下で均一な混合物とした。これとは別に、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを50℃に保温された攪拌機の付いた貯蔵タンクBに入れ、窒素ガス雰囲気下で貯蔵した。貯蔵タンクAの混合物と貯蔵タンクBの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを定量ポンプで各々250g/分と17,4g/分の速度で140~170℃に設定した2軸押出機に連続的に供給し、押出機中で混合、反応を行い押出機出口からストランドを出し、ペレタイザーによりペレット化して架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を得た。このようにして得た架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の吸水能は10g/gであり、熔融粘度(170℃×50kg/cm<sup>2</sup>)は3000ポイズであった。

#### 【0029】実施例1

製造例1で得られた架橋ポリアルキレンオキシド樹脂20重量部に、6/12共重合ナイロン〔融点:148℃、商品名:7125U、宇部興産(株)製〕40重量部とマレイミド系共重合体〔商品名:レオレックスAS-170、第一工業製薬(株)製〕40重量部とを20Lヘンシェルミキサーで混合した後、30mm押出機(L/D=25、ダルメージスクリー、170℃)で混練しペレット化した後、熱ラミネーション加工によりPETフィルムを支持層としてラミネート成形し、インク定着層の厚みが50μmのシートを得、上記の性能評価を行った。

#### 【0030】実施例2

製造例1で得られた架橋ポリアルキレンオキシド樹脂50重量部に、非晶性ナイロン〔Tg:125℃、商品名:グリポリG21、エムス社製〕40重量部とマレイミド系共重合体〔商品名:レオレックスAS-170、第一工業製薬(株)製〕10重量部とを20Lヘンシェルミキサーで混合した後、30mm押出機(L/D=25、ダルメージスクリー、170℃)で混練しペレット化した後、インフレーション成形により、厚み120μmのシートを得、上記の性能評価を行った。

#### 【0031】実施例3

製造例1で得られた架橋ポリアルキレンオキシド樹脂30重量部に、ポリエーテル・ポリアミド共重合体〔融点:158℃、商品名:ペパックスMV1074、エルファトケム製〕30重量部とマレイミド系共重合体〔商品名:レオレックスAS-170、第一工業製薬(株)製〕40重量部とを20Lヘンシェルミキサーで混合した後、30mm押出機(L/D=25、ダルメージスクリー、170℃)で混練しペレット化した後、熱ラミネーション加工により上質紙を支持層としてラミネートし、インク定着層の厚みが50μmのシートを得、上記

の性能評価を行った。

#### 【0032】実施例4

製造例2で得られた架橋ポリアルキレンオキシド樹脂85重量部に、12ナイロン〔Tg:155℃、商品名:グリルアミドTR55LY、エムス社製〕10重量部とマレイミド系共重合体〔商品名:レオレックスAS-170、第一工業製薬(株)製〕5重量部とを20Lヘンシェルミキサーで混合した後、30mm押出機(L/D=25、ダルメージスクリー、170℃)で混練しペレット化した後、PPを支持層として2層インフレーション成形を行い、インク定着層の厚みが50μmのシートを得、上記の性能評価を行った。

#### 【0033】実施例5

製造例2で得られた架橋ポリアルキレンオキシド樹脂30重量部に、6/12共重合ナイロン〔融点:148℃、商品名:7125U、宇部興産(株)製〕30重量部とポリエーテル・ポリアミド共重合体〔融点:158℃、商品名:ペパックスMV1074、エルファトケム製〕30重量部およびマレイミド系共重合体〔商品名:レオレックスAS-170、第一工業製薬(株)製〕10重量部とを20Lヘンシェルミキサーで混合した後、30mm押出機(L/D=25、ダルメージスクリー、170℃)で混練しペレット化した後、熱ラミネーション加工により白色PETを支持層としてラミネートし、インク定着層の厚みが50μmのシートを得、上記の性能評価を行った。

#### 【0034】比較例1

製造例1で得られた架橋ポリアルキレンオキシド樹脂50重量部と、6/12共重合ナイロン〔融点:148℃、商品名:7125U、宇部興産(株)製〕50重量部とを20Lヘンシェルミキサーで混合した後、30mm押出機(L/D=25、ダルメージスクリー、170℃)で混練しペレット化した後、インフレーション成形により、厚み80μmのシートを得、上記の性能評価を行った。

#### 【0035】比較例2

製造例1で得られた架橋ポリアルキレンオキシド樹脂10重量部に、ポリエーテル・ポリアミド共重合体〔融点:158℃、商品名:ペパックスMV1074、エルファトケム製〕85重量部とマレイミド系共重合体〔商品名:レオレックスAS-170、第一工業製薬(株)製〕5重量部とを20Lヘンシェルミキサーで混合した後、30mm押出機(L/D=25、ダルメージスクリー、170℃)で混練しペレット化した後、熱ラミネーション加工によりPPを支持層としてラミネートし、インク定着層の厚みが50μmのシートを得、上記の性能評価を行った。

#### 【0036】比較例3

製造例1で得られた架橋ポリアルキレンオキシド樹脂50重量部と、マレイミド系共重合体〔商品名:レオレ

クスAS-170、第一工業製薬(株)製]50重量部とを20Lヘンシェルミキサーで混合した後、30mm押出機(L/D=25、ダルメージスクリー、170℃)で混練しペレット化した後、熱ラミネーション加工により上質紙を支持層としてラミネートし、インク定着層の厚みが50μmのシートを得、上記の性能評価を行った。

#### 【0037】比較例4

12ナイロン[融点:178℃、商品名:グリルアミドL

20、エムス社製]70重量部と、マレイミド系共重合\*10

\*体[商品名:レオレックスAS-170、第一工業製薬(株)製]30重量部とを20Lヘンシェルミキサーで混合した後、30mm押出機(L/D=25、ダルメージスクリー、170℃)で混練しペレット化した後、PPを支持層として2層インフレーション成形し、インク定着層の厚みが50μmのシートを得、上記の性能評価を行った。これら実施例および比較例の性能評価結果をまとめて表1に示す。

#### 【0038】

【表1】

	乾燥速度 (秒)	印刷性				耐湿熱性(1時間)				耐湿熱性(24時間)				耐水性
		B	M	C	Y	B	M	C	Y	B	M	C	Y	
実施例1	50	75 0.57	75 0.61	75 0.58	75 0.61	80 0.60	75 0.61	75 0.58	75 0.62	85 0.60	80 0.62	80 0.59	80 0.61	○
実施例2	30	75 0.60	75 0.59	75 0.58	75 0.62	75 0.60	75 0.61	75 0.59	75 0.59	80 0.59	80 0.61	80 0.61	80 0.58	○
実施例3	40	75 0.57	75 0.59	75 0.59	75 0.61	80 0.62	75 0.63	75 0.60	75 0.60	85 0.63	80 0.58	80 0.57	80 0.60	○
実施例4	15	75 0.60	75 0.61	75 0.57	75 0.63	75 0.61	75 0.61	75 0.58	75 0.59	80 0.59	80 0.60	80 0.56	80 0.60	○
実施例5	40	75 0.58	75 0.59	75 0.64	75 0.61	75 0.59	75 0.59	75 0.58	75 0.60	80 0.58	80 0.59	80 0.58	80 0.59	○
比較例1	30	85 0.55	90 0.53	90 0.50	85 0.54	95 0.50	100 0.49	100 0.47	95 0.50	>200 —	>200 —	>200 —	>200 —	△
比較例2	180	100 0.05	110 0.06	105 0.07	100 0.05	110 0.04	120 0.05	110 0.05	105 0.05	>200 —	>200 —	>200 —	>200 —	△
比較例3	35	90 0.51	85 0.55	90 0.51	90 0.65	>200 —	>200 —	>200 —	>200 —	>200 —	>200 —	>200 —	>200 —	×
比較例4	>300	150 0.08	185 0.04	185 0.08	195 0.09	>200 —	>200 —	>200 —	>200 —	>200 —	>200 —	>200 —	>200 —	×

注) 印刷性、耐湿熱性のB、M、C、Yはそれぞれ黒、マゼンタ、シアン、イエローを表す。また、欄内の上段はドット径(μm)、下段は円形度係数(1に近いほど真円)、なお—は測定不可。

【0039】表1から明らかなように、本発明のインクジェット記録材用樹脂組成物は、乾燥速度が速く、印刷性においては初期のドット径が小さく、耐湿熱性においてはドット径の拡大が見られず、耐水性においては色落ちしない。したがって、各試験後であっても画像の変化が見られず、印刷性、耐湿熱性、耐水性に優れている。※

#### ※【0040】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録材用樹脂組成物により、加工性が良好で、特にインクの吸収速度が速く、耐湿熱性、耐水性に優れた水性インクジェット用の最適な記録材が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 今井 貴宏

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精  
化株式会社第2研究所内

★(72)発明者 松田 賢哉

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精  
化株式会社第2研究所内



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07001829 A

(43) Date of publication of application: 06 . 01 . 95

(51) Int. Cl.

B41M 5/00

(21) Application number: 05144691

(22) Date of filing: 16 . 06 . 93

(71) Applicant: TORAY IND INC

(72) Inventor: NAKAHARA KATSUJI  
MIKAMI TOMOKO  
MATSUURA KAZUO

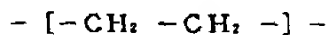
## (54) RECORDING SHEET

## (57) Abstract:

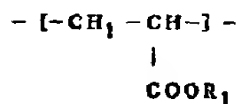
PURPOSE: To improve ink absorbability and dye fixing properties by successively laminating a dye fixing layer containing a specific polyolefinic resin and an ink absorbing layer on the surface of a base material.

CONSTITUTION: A dye fixing layer and an ink absorbing layer are successively laminated on the surface of a base material. The dye fixing layer contains a linear irregularly arranged polyolefinic resin with a wt. average mol.wt. of 1000-50000 consisting of 65-99mol% of an ethylene structural unit represented by formula I, 0-15mol% of an acrylate structural unit represented by formula II (wherein  $R_1$  is a 1-4C alkyl group) and 1-35mol% of an acrylamide structural unit represented by formula III (wherein  $R_3$  and  $R_4$  are a 1-4C alkyl group,  $R_2$  is a 2-8C alkylene group,  $R_5$  is a 1-12C alkyl group, an arylalkyl group or an alicyclic alkyl group and X is a halogen group,  $CH_3OSO_3$  or  $C_2H_5OSO_3$ ). By this constitution, excellent ink absorbability and dye fixing properties can be obtained.

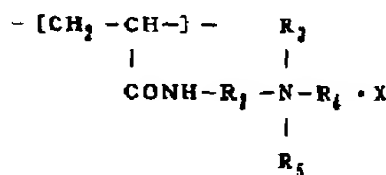
COPYRIGHT: (C)1995,JPO



I



II



III

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-1829

(43)公開日 平成7年(1995)1月6日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

B 4 1 M 5/00

識別記号

庁内整理番号

B 8808-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-144691

(22)出願日 平成5年(1993)6月16日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 中原 勝次

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72)発明者 三上 友子

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72)発明者 松浦 和夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 記録シート

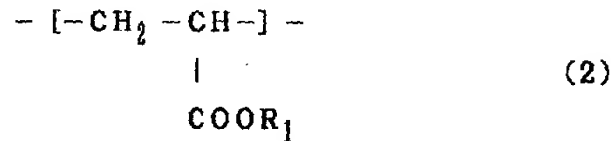
(57)【要約】

【構成】基材の少なくとも片面に、染料定着層を設け、  
該染料定着層の上にインク吸収層を設ける。

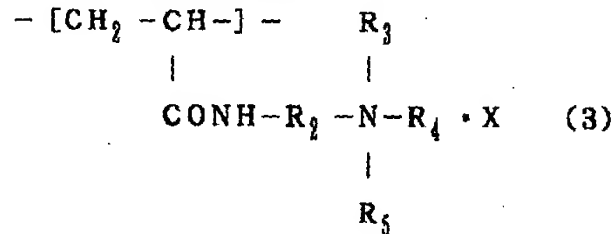
【効果】本発明の記録シートは基材との密着性、耐水性、印字品質、インク吸収性が非常に優れているものであり、インクジェットプリンター用記録シートやオフセット印刷、フレキソ印刷などの用途において好ましく用いることができる。さらに本発明の記録シートは優れたインク吸収性、基材との密着性等を利用して、昇華型を含む感熱インク受容体、電子写真トナー受容体、ファブリックインク受容体など他のインクやトナー受容体としても適用することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の少なくとも片面に、染料定着層とインク吸収層を順次積層してなる記録シートにおいて、該染料定着層が式(1)



(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1~4のアルキル基を示す)で表わされるアクリレート構造単位0~15モル%および式※10



(式中、R<sub>2</sub>は炭素数2~8のアルキレン基、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R<sub>5</sub>は炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアリールアルキル基または炭素数1~12の脂環アルキル基、Xはハロゲン原子、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>を示す)で表わされるアクリルアミド構造単位1~35モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000~50000のポリオレフィン系樹脂を含有することを特徴とする記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は記録シートに関するものであり、さらに詳しくは画像濃度が高く、画像の色調が鮮明で、インク吸収性に優れ、かつ耐水性、耐摩耗性に優れたインクジェットプリンター用記録シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、OAの普及によりオフィス内で文書を作成し印字する要求が高まっており、低騒音で印字品質に優れたプリンターが求められている。これらの要求を満たすプリンターのひとつとしてインクジェットプリンターが実用化されている。

【0003】インクジェットプリンターはノズルの詰まりを防ぐために乾燥し難いインクが用いられ、このインクの成分は、バインダー、染料、溶媒、添加剤などを水に溶解したものが一般的である。従って、記録シートは吸水性の良いものを用いることが必要であり、通常インク吸収性の良い特別な紙が用いられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】一方、インク吸収性の低い記録シートを用いると、インクの乾燥が不十分となったり、あるいは全く乾燥しないことも起こり、指でこすったり、重ね合わされたりすると、記録部分が汚れて、実用上使用できない。

\* --- [---CH<sub>2</sub>---CH<sub>2</sub>---] --- (1)  
で表わされるエチレン構造単位65~99モル%、式

(2)  
【化1】

※ (3)

【化2】

R<sub>5</sub>

【0005】これらの点を改良するために、基材にインク吸収性を向上させるために、例えばポリビニルアルコール、でんぷん、ゼラチン、ヒドロキシセルロースやメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸やその塩類などの水溶性高分子受容層を設けることが提案されているが、従来の受容層はインク吸収性を満足しているにしても、耐水性が悪く、受容層や記録部が水に溶けて記録画像が消失したり、また表面がべとついて記録画像がにじんだり、シートを積層した場合ブロッキングを生じたりする問題点を有するものであった。本発明は、かかる問題点を解決し、インク吸収性に優れ、かつ染料定着性に優れた記録シートを提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、基材の少なくとも片面に、染料定着層とインク吸収層を順次積層したことを特徴とする記録シートによって達成される。

【0007】本発明における基材としては、紙(上質紙)、塗工紙、和紙、不織布やプラスチックフィルムを使用することができるが、中でもプラスチックフィルムが好ましい。

【0008】プラスチックフィルムとしては、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ-*p*-フェニレンスルフィド、ポリエーテルエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸エステルなどが好ましい。さらにこれらの共重合体やブレンド物やさらに架橋したものをを用いることもできる。

【0009】上記基材の中でもポリエステル、好ましくはポリエチレンテレフタレートが機械的特性、作業性などの点から好ましい。

【0010】本発明においていうポリエステルとは、周

知のもの、具体的には例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス- $\alpha$ ,  $\beta$  (2-クロロフェノキシ) エタン-4, 4'-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等の2官能カルボン酸の少なくとも1種と、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール等のグリコールの少なくとも1種とを重縮合して得られるポリエステルを挙げることができる。また、該ポリエステルには本発明の目的を阻害しない範囲内で他種ポリマをブレンドしたり、共重合してもよいし、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、顔料、紫外線吸収剤などが含まれていてもよい。ポリエステルの固有粘度(25℃オルトクロロフェノール中で測定)は0.4~2.0であり、好ましくは0.5~1.0の範囲のものが通常用いられる。

【0011】また、本発明に用いるポリエステルフィルムは、フィルム内部に微細な気泡を含有させ、該気泡で光を散乱させることにより白色化させているものを用いることもできる。この微細な気泡の形成は、フィルム母材、例えばポリエステル中に、非相溶ポリマーを細かく分散させ、それを1軸または2軸に延伸することにより形成される。延伸に際して、非相溶ポリマー粒子の周りにボイド(気泡)が形成され、これが光の散乱作用を発揮するため白色化される。

【0012】前記非相溶ポリマーとは、ポリエステルと溶け合わないポリマーをいい、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリプロピレン、ポリビニル- $\epsilon$ -ブタン、1, 4-トランス-ポリ-2, 3-ジメチルブタジエン、セルローストリアセテート、セルローストリプロピオネート、ポリクロロトリフルオロエチレンなどが挙げられる。中でもポリオレフィン、特にポリメチルペンテンが好ましい。理由としては、延伸した際にボイドを生成しやすいこと、ポリマーが高透明性を有するため光の吸収が少なく、ボイドにより散乱された光を吸収することがないからである。

【0013】該非相溶ポリマーの添加量としては、2重量部以上、25重量部以下が好ましい。これより少なすぎると十分な白色化が達成されず、またこれより多すぎるとフィルム強度が低くなりすぎるためである。

【0014】上記のようにして得られたフィルムは微細気泡を含有するため比重が低くなる。この比重の範囲としては、0.5以上1.2以下であることが好ましい。さらに好ましいのは0.7以上1.0以下である。比重が0.5未満であると、フィルム強度が低くなりすぎるためであり、1.2を越えると十分な白色化が達成されない。

【0015】また、上記のようにして得られたフィルムの白色度は、70%以上であることが好ましい。さらに好ましくは80%以上である。

【0016】また、非相溶ポリマーを均一に分散させ、

かつ微細気泡を十分に生成させるために低比重化剤を添加することが好ましい。低比重化剤とは、上記非相溶ポリマーとともに助剤として添加され、ポリエステルと非相溶ポリマーとの界面のボイドの生成を促し、比重を小さくする効果を持つ化合物のことであり、特定の化合物のみ、その効果が認められる。例えば、ポリエステルに対しては、ポリエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコールおよびその誘導体、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド共重合体、さらにはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホネートナトリウム塩、グリセリンモノステアレート、テトラブチルホスホニウムパラアミノベンゼンスルホネートなどで代表されるものである。本発明の場合、特にポリエチレングリコールが好ましい。低比重化剤の添加によってポリエステルフィルムの比重を0.1以上小さくすることができるものである。さらに、この低比重化剤の添加によってポリエステルフィルムの白色度が向上し、表面が平滑化するのみならず、耐劈開性が向上し、さらにポリエステルの延伸性も大幅に向上するという効果もある。低比重化剤の添加量としては、好ましくは0.1~5重量部である。添加量が0.1重量部未満であると添加の効果が薄れ、5重量部を越えるとフィルム母材の特性を損なうおそれがある。

【0017】次に、非相溶ポリマーがポリエステルフィルム中で球形に近い形状であること、すなわち形状係数が1~4の範囲にあることが好ましい。ポリエステルフィルム中の非相溶ポリマーの形状によって得られるフィルム特性、特にフィルムの比重とクッション率との相関性、熱寸法安定性、表面粗さ、白色性などに大きな相違点が生じてくる。すなわち、非相溶ポリマーを球状に近い形状で分散させることは、ポリマーの形状がポリエステルに添加する非相溶ポリマーの粘度、非相溶性パラメーター、融点、さらには低比重化剤の種類、添加量などに強く依存する。球状に近い形状とは、フィルム中に分散する非相溶ポリマーの形状係数すなわち、長径と短径の比が1~4好ましくは1~2である場合をいう。

【0018】また、上記のようにして得られたポリエステルフィルムのクッション率は、好ましくは10%以上、さらに好ましくは15%以上である。クッション率が10%未満であると手に触れたときの感触が劣る。

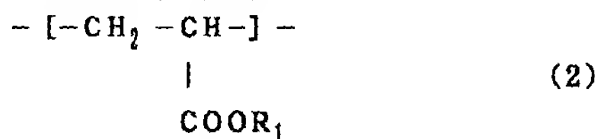
【0019】さらに本発明においては、ポリエステルフィルム中に炭酸カルシウム、非晶質ゼオライト粒子、アナターゼ型の二酸化チタン、リン酸カルシウム、シリカ、カオリン、タルク、クレーなどの微粒子を併用したものをを用いてもよい。これらの添加量はポリエステル組成物100重量部に対して0.0005~25重量部とするのが好ましい。またこのような微粒子以外にもポリエステル重合反応系で触媒残渣とリン化合物との反応に

より析出した微粒子を併用することもできる。析出微粒子としては、例えばカルシウム、リチウムおよびリン化合物から成るものなどを挙げるができる。これらの粒子のポリエステル中の含有量はポリエステル100重量部に対して0.05~1.0重量部であることが好ましい。

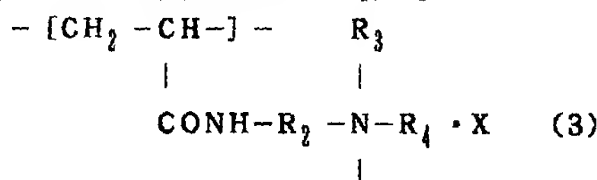
【0020】また本発明においては、必要に応じて積層フィルム構成したものを用いてもよい。例えば、A/Bの2層構成、または、A/B/Aの3層構成である。この場合B層が微細気泡を含有させた層であり、A層には

10 二酸化チタン、二酸化珪素、炭酸カルシウムなどの無機添加剤が含まれてもよい。

【0021】本発明の記録シートにおいては、上記基材\*

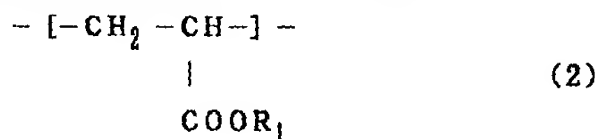


(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1~4のアルキル基を示す)で表わされるアクリレート構造単位0~15モル%および式※



(式中、R<sub>2</sub>は炭素数2~8のアルキレン基、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R<sub>5</sub>は炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアリールアルキル基または炭素数1~12の脂環アルキル基、Xはハロゲン原子、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>を示す)で表わされるアクリルアミド構造単位1~35モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000~50000のポリオレフィン系樹脂を含有することを特徴とする。

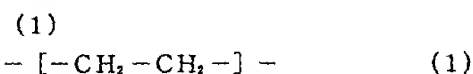
【0023】前記ポリオレフィン系樹脂中の式(1) ★



(式中、R<sub>1</sub>は前記と同じ)で表わされるアクリレート構造単位の割合は0~15モル%である。該アクリレート構造単位の割合が15モル%を超える場合は、前記ポリオレフィン系樹脂の軟化点が低くなってタックやベトツキが生じるようになる。本発明において、前記アクリレート構造単位が含まれている場合には、強靱性および耐衝撃性が付与されるので好ましい。尚、本発明においては、前記アクリレート構造単位の割合は1~15モル%、さらには3~7モル%であることが特に好ましい。☆

\*の少なくとも片面に、染料定着層およびインク吸収層が設けられる。本発明でいう染料定着層とは、インク吸収層を透過した水性インク中の染料が表面および内部に強固に定着する層であり、記録後の記録シート表面を摩擦しても記録画像が消失するというような不都合が生じることがないものである。

【0022】本発明における染料定着層としては式

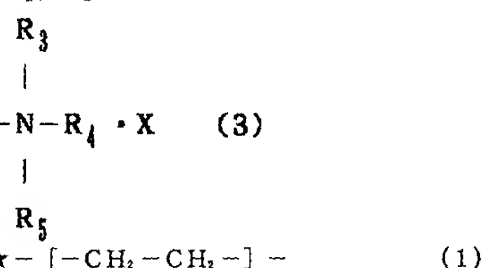


10 で表わされるエチレン構造単位65~99モル%、式



※(3)

【化4】



★-[-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]- (1)

で表わされるエチレン構造単位65~99モル%である。該エチレン構造単位の割合が65モル%未満である場合には、前記ポリオレフィン系樹脂の軟化点が低くなって、タックやベトツキが生じ、また99モル%を超える場合には、染料定着性が低下したり、帯電防止性も低下する。尚、本発明においては、前記エチレン構造単位の割合は85~97モル%であることが特に好ましい。

【0024】前記ポリオレフィン系樹脂中の式(2)

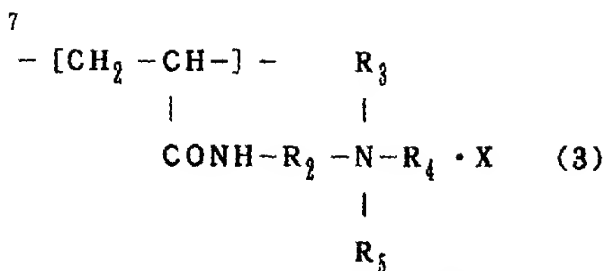
【化5】

(2)

☆【0025】前記アクリレート構造単位において、R<sub>1</sub>は炭素数1~4のアルキル基である。かかるR<sub>1</sub>の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基が挙げられ、これらの基は1分子中に混在してもよい。尚、これらの基の中では、メチル基およびエチル基は前記ポリオレフィン系樹脂の軟化点を維持するうえで好ましいものである。

【0026】前記ポリオレフィン系樹脂の式(3)

【化6】

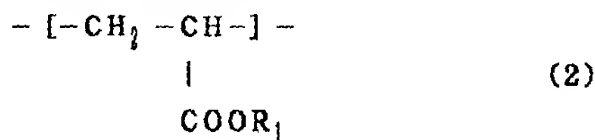


(式中、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ および $\text{R}_5$ は前記と同じ)で表わされるアクリルアミド構造単位の割合は1~35モル%である。該アクリルアミド構造単位の割合が1モル%未満である場合には、染料定着性が低下したり、帯電防止性も低下する。また35モル%を超える場合には、前記ポリオレフィン系樹脂にベトツキが生じるようになる。尚、本発明においては、前記アクリルアミド構造単位の割合は3~15モル%であることが特に好ましい。

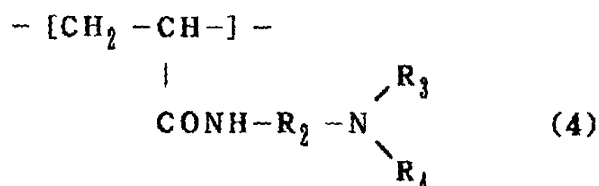
【0027】前記アクリルアミド構造単位において、 $\text{R}_2$ は炭素数2~8のアルキレン基である。かかる $\text{R}_2$ の具体例としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ヘキサメチレン基、ネオペンチレン基などが挙げられ、これらの基は1分子中に混在していてもよい。尚、これらの基の中では、製造の容易性および経済性の面からエチレン基およびプロピレン基が好ましく、特にプロピレン基が好ましい。

【0028】前記 $\text{R}_3$ および $\text{R}_4$ はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基である。かかる $\text{R}_3$ および $\text{R}_4$ の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、これらの基は1分子中に混在していてもよい。尚、これらの基の中では、染料定着性、帯電防止性の点からメチル基およびエチル基が好ましい。

【0029】前記 $\text{R}_5$ は炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアリールアルキル基または炭素数1~12の脂環アルキル基である。かかる $\text{R}_5$ の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-ラウリル基などのアルキル基、ベンジル基、4-メチルベンジル基などのアリールアルキル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基などの脂環アルキル基が挙げられ、これらの基は1分子中に混在していてもよい。尚、前記 $\text{R}_5$ としては、耐熱性の点 \*



(式中、 $\text{R}_1$ は前記と同じ)で表わされるアクリレート構造単位および式(4) ※ 【化8】



\* から、直鎖状アルキル基およびアリールアルキル基が好ましく、また染料定着性、帯電防止性の点から低級アルキル基が好ましい。特に好ましい $\text{R}_5$ としては、メチル基およびエチル基が挙げられる。

【0030】前記 $\text{X}$ は、例えばCl、Br、Iなどのハロゲン原子、 $\text{CH}_3\text{OSO}_3$ または $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$ であり、これらは1分子中に混在していてもよい。尚、これらの中では、染料定着性、帯電防止性の点からCl、 $\text{CH}_3\text{OSO}_3$ および $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$ が好ましい。

【0031】前記ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量は、1000~50000である。該重量平均分子量が1000未満である場合には、分子量が小さくなりすぎて加熱した時に揮散し、また50000を超える場合には、粘度が大きくなりすぎ作業性が悪くなる。好ましい重量平均分子量は3000~30000である。

【0032】尚、本発明における重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)で測定した単分散のポリスチレン換算の重量平均分子量をいう。

【0033】本発明に用いられるポリオレフィン系樹脂は、テトラヒドロフラン(THF)やキシレンなどの通常ゲルパーミエーション溶離液に難溶であるので、その重量平均分子量を容易に測定することができないが、超高温GPC(網川、高分子論文集、44巻、2号、139~141頁(1987年))にしたがって測定することができる。

【0034】前記ポリオレフィン系樹脂の中間体である式(1)



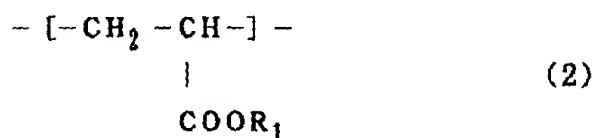
で表わされるエチレン構造単位、式(2)

【化7】

(式中、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ は前記と同じ)で表わされるアクリルアミド構造単位からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000~50000のオレフィン系共重合体は、例えば以下の方法によって得られる。

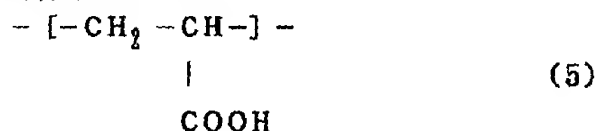
【0035】まず、前記オレフィン系共重合体の原料としては、特に限定はないが、より有利にはエチレン( $C_2H_4$ )と $CH_2CHCOOR_1$ (式中、 $R_1$ は前記と同じ)で表わされるアクリレートとからなる共重合体の(部分)加水分解物が用いられる。かかる共重合体は、エチレンと前記アクリレートを高圧重合法で共重合させることによって容易に得られる。

\*



(式中、 $R_1$ は前記と同じ)で表わされるアクリレート構造単位の全部または一部が加水分解により式(5)

※【化10】



で表わされるアクリル酸構造単位となる。

【0038】前記共重合体を熱分解することにより低分子量化し、重量平均分子量が1000~50000の共重合体を調整するためには、水の存在下で前記共重合体を反応温度150~500℃、圧力3~500kg/cm<sup>2</sup>で加熱により分子を切断すればよい。

【0039】また、本発明において、前記アクリル酸構造単位の割合は、水の仕込み量、反応温度、圧力および反応時間を調整することによって適宜調節しうる。

【0040】前記減成方法の具体例としては、例えば特開昭53-57295号公報、特開昭53-65389号公報、特開昭60-79008号公報、特開昭60-79015号公報などに記載された方法が挙げられる。

【0041】尚、本発明に用いられるポリオレフィン系樹脂は、着色された場合には商品価値を損なうことがあるので、本発明に用いる原料としては、例えば特開昭60-79008号公報に例示された方法の生成物を用いることが好ましい。

【0042】かくして得られるポリオレフィン系樹脂の中間体を用いて本発明に用いられるポリオレフィン系樹脂が得られる。

【0043】前記中間体から本発明に用いられるポリオレフィン系樹脂を製造する方法については特に限定はない。以下にその一例について説明する。

【0044】前記中間体を例えばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、デカン、クメン、シメンなどの芳香族または脂肪族炭化水素などの不活性溶媒に

\*【0036】前記エチレンに由来するエチレン構造単位と前記アクリレートに由来するアクリレート構造単位との比率は、得られるオレフィン系共重合体のエチレン構造単位、アクリレート構造単位およびアクリルアミド構造単位の比率を決定することになる。

【0037】前記共重合体は、通常メルトインデックス5~300程度の高分子量を有するものである。例えば水の存在下で高温高压下で加水分解と同時に熱分解を行なう減成方法により低分子量化されることが好ましい。このとき、アクリレートに起因する式(2)

【化9】

溶解し、これに前記中間体のカルボキシル基に対して100~150mol%のジアルキルアミノアルキルアミンなどのジアルキルアミン系モノマーを添加し、130~220℃にて反応させてアクリル酸構造単位に含まれるカルボキシル基をジアルキルアミノアルキルアミド基に変換して中間体としたのち、例えばアルキルハライド、ジアルキル硫酸塩などの公知の4級化剤でカチオン変性することにより、本発明に用いられる線状のランダム共重合体であるポリオレフィン系樹脂が得られる。

【0045】また、本発明においては、アクリルアミド構造単位が高温下であっても揮発性を示さず、かつ本発明に用いられるポリオレフィン系樹脂中に化学的に組み込まれているので、加工時における揮散がなく、加工後においてもブロッキングの発生などを招くことがないものと考えられる。

【0046】本発明の染料定着層には、本発明の目的とする染料定着性を損なわない範囲で必要に応じて、水溶性ポリマー、水分散性ポリマーやその他の高分子樹脂、有機粒子、無機粒子を添加してもよい。染料定着層の塗布厚さは特に限定されないが0.1~30μm、好ましくは0.5~20μmである。これより薄いと染料定着性が劣り、これより厚いと作業性が悪くなったり、ブロッキングを生じやすくなり好ましくない。

【0047】本発明の記録シートは上記染料定着層の上にインク吸収層を設ける。インク吸収層がないとインクの吸収性が悪く、インクの乾燥が不十分となり指でこすったり、重ね合わされたりすると記録部分が汚れて実用

上使用できない。

【0048】本発明のインク吸収層は特に限定されないが、水溶性ポリマーや水分散性ポリマーを好適に用いることができる。水溶性ポリマーや水分散性ポリマーとしては例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、デキストリン等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸またはそのエステル、塩類およびそれらの共重合体、ポリヒドロキシエチルメタクリレートおよびその共重合体等のビニル系重合体、或いはこれらの各種重合体のカルボキシル基等官能基変性重合体、ポリエステルおよびその共重合体やその他のラテックス等を好ましく用いることができる。

【0049】本発明においてインク吸収層の記録特性をより高めるために、無機/および又は有機粒子をインク吸収層に分散させても良い。無機粒子としては、たとえば、シリカ、クレイ、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミ、合成ゼオライト、アルミナ、酸化亜鉛、雲母等が挙げられる。有機粒子としては、たとえば、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、それらの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート等のプラスチックビグメントを好ましく用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0050】本発明において染料定着層およびインク吸収層には本発明の特性を損なわない範囲で公知の添加剤、たとえば、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料などを含有せしめても良い。

【0051】染料定着層およびインク吸収層の塗布方法は特に限定されないが、グラビアコート法、リバースコート法、キスコート法、ダイコート法、バーコート法など公知の方法を適用することができる。この際、フィルム上には塗布する前に必要に応じて空気中あるいはその他の雰囲気中でのコロナ放電処理やプライマー処理など公知の表面処理を施すことによって、塗布性が良化するのみならず染料定着層をより強固にフィルム表面上に形成できる。尚、塗剤濃度、塗膜乾燥条件は特に限定されるものではないが、塗膜乾燥条件は基材の諸特性に悪影響を及ぼさない範囲で行なうのが望ましい。

【0052】

【特性の測定法】まず本発明における各種特性の測定法について説明する。

【0053】(1) 平滑度

旭精工(株)製王研式平滑度試験機(型式KB-15)で測定した。n=5の平均で示した。

【0054】(2) 表面粗さ

JIS-B0601-1967に従い、カットオフ0.

2.5mm、測定長4mmで中心線平均粗さRa(μm)、および最大粗さRt(μm)を求める。

【0055】(3) 比重

四塩化炭素-n-ヘプタン系の密度勾配管によって25℃での値を用いる。

【0056】(4) 熱収縮率

フィルムは長手方向または幅方向に幅10mm、長さ300mmに切り、200mm間隔にマーキングし、支持板に一定張力(5g)下で固定した後、マーキング間隔の原長a(mm)を測定する。次に、3gのクリップを用いて荷重をかけ150℃の熱風オープン中で回転させながら30分間処理し、原長測定と同様にしてマーキング間隔b(mm)を測定する。下記の式により熱収縮率を求め、5本の平均値を用いる。

【0057】熱収縮率(%)=(a-b)/a

【0058】(5) 光学濃度

フィルムを約150μmの厚みになるように重ね、光学濃度計(TR927、マクベス社製)を用いて透過濃度を測定する。フィルムの厚みと光学濃度とをプロットし、150μmの厚みに相当する光学濃度を求める。

【0059】(6) 白色度

JIS-L-1015に準じて、島津製作所(株)製UV-260を用いて波長450nmおよび550nmにおける反射率をそれぞれB%、G%としたとき、白色度(%)=4B-3Gで表わされる。

【0060】(7) 延伸性

24時間連続して製膜したとき、フィルムの破れが皆無のものを「良好」、2回以上のものを「破れあり」とする。

【0061】(8) クッション率

三豊製作所(株)製ダイヤルゲージNo. 2109-10の標準測定子900030を用い、さらにダイヤルゲージスタンドNo. 7001DGS-Mを用いてダイヤルゲージ押さえ部分に荷重50gと500gとをかけたときのそれぞれのフィルム厚さ、d<sub>50</sub>、d<sub>500</sub>から次式により求める。

【0062】クッション率=(d<sub>50</sub>-d<sub>500</sub>)/d<sub>50</sub>

【0063】(9) 記録性

日本電気(株)製パーソナルコンピューター98noteにキャノン(株)製バブルジェットプリンターBJ-10Vを連結させ、文字パターンを印字し、印字品質、インク吸収性を評価し、記録性を以下のように判定した。尚、印字品質は拡大鏡で肉眼観察にて評価し、インク吸収性は印字直後、文字パターンを指で1回こすってインクによるインク吸収層の汚れ度合により評価した。

【0064】①印字品質

◎：非常に良好(ドットが均一で鮮明)

○：良好

△：やや劣る



×：ドットの流れ、はじき、にじみ等がある

【0065】②インク吸収性

◎：非常に良好（インク吸収層が全く汚れない）

○：良好

△：やや劣る

×：インクがとれインク吸収層が汚れる

【0066】(10)記録層の耐水性

綿棒に水をつけ、インク吸収層をかるくこすって評価した。判定基準は

◎：良好（20回以上こすっても記録部の脱落なし）

○：やや良好（10以上20回未満こすると記録部が脱落する）

×：不良（10回未満で脱落する）

とした。

【0067】(11)記録層の密着性

基材/記録層の密着性は、記録層上にクロスカット（100ヶ/cm<sup>2</sup>）をいれ、該クロスカット面に対して45°にセロテープ（ニチバン製（株）CT-24）を貼り、ハンドローラーを用いて約45kgの荷重で10回往復して圧着させ、セロテープを180°方向に強制剥離し、記録層の剥離度合いを観察し評価した。判定基準は

◎：非常に良好（剥離なし）

○：良好（剥離面積5%未満）

△：やや劣る（剥離面積5%以上20%未満）

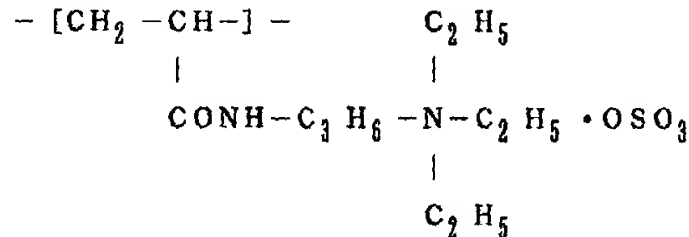
×：不良（剥離面積20%以上）

とした。

【0068】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

\* 30



で表わされるアクリルアミド構造単位10モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量31300のポリオレフィン系樹脂を24%含むエマルジョン溶液を調整した。

【0071】次に、ビニルピロリドンとメチルメタクリレートとを常法のラジカル重合法により重合し、メチルメタクリレートの含有率が32モル%の共重合物を作製した。該ポリオレフィン系樹脂と該共重合物（固型分比で60：40）を水-メチルアルコール溶媒に溶解し、固型分15%の塗料とした。

【0072】実施例2

染料定着層として、実施例1において得られたポリオレ※

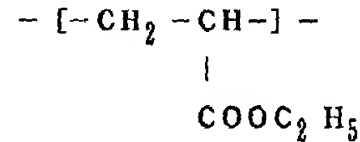
\* 【0069】実施例1

常法によって製造されたポリエチレンテレフタレート（ホモポリマーチップ（固有粘度：0.62、融点：259℃）を用いて、常法によって75μmの二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。このようにして得られたポリエステルフィルムの上にコロナ放電処理を行なった。次に、コロナ放電処理面に染料定着層として下記組成のものを用い、乾燥後の厚みが10g/m<sup>2</sup>になるようにリバースコートにて塗布し、120℃で3分間乾燥させた。次に、インク吸収層としてポリビニルアルコール（電気化学工業製B-17S）とアクリル変性共重合ポリエステル樹脂（高松油脂製ベスレジン）が固型分比100/100となるように水で希釈して15%溶液を調整した。この溶液を上記染料定着層の上に乾燥後の厚みが5g/m<sup>2</sup>になるようにグラビアコートにて塗布し、120℃で1分間乾燥させ、本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、印字品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。

【0070】染料定着層：

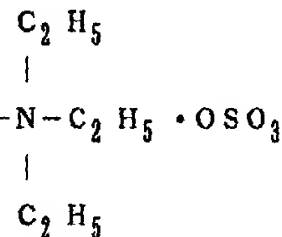
式：- [CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> -] - で表わされるエチレン構造単位85モル%、式：

【化11】



で表わされるアクリレート構造単位5モル%および式：

【化12】

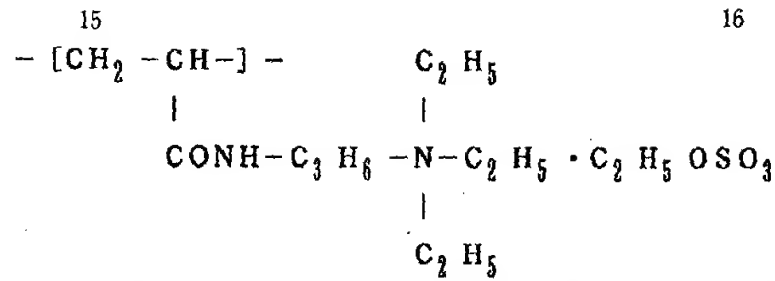


※フィン系樹脂とカチオン変性ポリビニルアルコール（クラレ製CM318）を固型分比で50：50の割合で水-メチルアルコール溶媒に溶解し、固型分15%の塗料として用いた以外は同様にして本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、印字品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。

【0073】実施例3

実施例2において、ポリオレフィン系樹脂としてアクリルアミド構造単位が式：

【化13】



で表わされるものを用いた以外は同様にして本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、印字品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。

#### 【0074】比較例1

実施例1において染料定着層を塗工せず直接コロナ放電処理面にインク吸収層を塗工した以外は同様にして記録シートを得た。該記録シートの特性は表1に示した通りで、記録層の密着性、耐水性に劣るものであった。

#### 【0075】実施例4

ポリエチレンテレフタレート（極限粘度 $[\eta] = 0.65$ ）を94重量%、ポリ-4-メチルペンテン-1（三井石油化学（株）TPX-D820）5重量%、分子量4000のポリエチレングリコール1重量%を混合した原料を押出機Aに供給し、常法により285℃で熔融してTダイ3層複合口金の中央層に導入した。

【0076】一方、上記ポリエチレンテレフタレート90重量%に炭酸カルシウム（平均粒径0.8 $\mu\text{m}$ ）を10重量%添加した原料を押出機Bに供給し、常法により\*

\* 285℃で熔融してTダイ3層複合口金の両表層にラミネートして、該熔融体シートを表面温度25℃に保たれた冷却ドラム上に静電荷法で密着冷却固化させた。続いて該キャストシートを常法に従い長手方向に98℃に加熱されたロール群を用いて3.5倍に延伸し、25℃に冷却した。さらに、該延伸フィルムをテンターに導き125℃に加熱された雰囲気中で幅方向に3.2倍延伸し、225℃で熱固定を行ない、厚さ100 $\mu\text{m}$ のフィルムを得た。各フィルム層の厚さは表層5 $\mu\text{m}$ ずつ、中央層90 $\mu\text{m}$ の構成であった。フィルムの特性を表2に示す。こうして得られた二軸延伸ポリエステルフィルムの表面の接着性を向上させるために、コロナ放電処理を行ない、実施例1と同様にして本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、印字品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。

#### 【0077】

#### 【表1】

表1

	記録シートの特徴			
	密着性	印字品質	インク 吸収性	耐水性
実施例1	○	◎	○	○
実施例2	○	◎	○	○
実施例3	○	◎	○	○
実施例4	○	◎	○	○
比較例1	×	○	○	×

【表2】

表2

評価項目	測定値
フィルム厚さ (μm)	100
比重	1.0
白色度	95
光学濃度	1.0
クッション率	15
熱収縮率(150℃、30分)(%)	0.7/0.2
表面粗さ Ra (μm)	0.21
表面粗さ Rt (μm)	1.85
ヤング率 (kg/mm <sup>2</sup> )	320/300
延伸性	良好
分散形状	球形

【0078】

【発明の効果】本発明の記録シートは基材との密着性、

耐水性、印字品質、インク吸収性が非常に優れているものであり、インクジェットプリンター用記録シートやオフセット印刷、フレキソ印刷などの用途において好ましく用いることができる。さらに本発明の記録シートは優\*

\*れたインク吸収性、基材との密着性等を利用して、昇華型を含む感熱インク受容体、電子写真トナー受容体、ファブリックインク受容体など他のインクやトナー受容体としても適用することができる。